УДК 544.55:537.523.9:66.088

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ СЕРОВОДОРОДА В АТМОСФЕРЕ ГАЗООБРАЗНЫХ АЛКАНОВ В ПРИСУТСТВИИ О2 И СО2

Кудряшов Сергей Владимирович¹,

ks@ipc.tsc.ru

Рябов Андрей Юрьевич¹,

andrey@ipc.tsc.ru

Очередько Андрей Николаевич¹,

andrew@ipc.tsc.ru

¹ Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

Актуальность работы обусловлена необходимостью развития способов очистки кислых углеводородных газов от сероводорода для их подготовки к переработке или транспортировке в условиях нефтегазовых промыслов.

Целью работы является изучение закономерностей удаления сероводорода из метана и пропан-бутановой смеси с добавками кислорода, углекислого газа с использованием одно- и двухбарьерного плазмохимических реакторов в барьерном разряде. Методы исследования: газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия, ИК-спектроскопия, элементный анализ. Результаты. Изучены закономерности плазмохимической конверсии сероводорода в метане и пропан-бутановой смеси в барьерном разряде с добавками кислорода, углекислого газа. Установлено, что основными газообразными продуктами превращения смесей сероводорода с метаном/пропан-бутановой смесью с добавкой кислорода, СО₂ являются водород, углеводороды С2+, оксиды углерода и метилмеркаптан (при добавлении углекислого газа образование метилмеркаптана не наблюдается), на электродах реактора образуется депозит. Обнаружено, что при добавлении кислорода к смеси метана с сероводородом зависимость конверсии сероводорода от концентрации кислорода имеет экстремальный характер. В случае с пропан-бутановой смесью добавка кислорода приводит только к снижению конверсии H₂S. При добавлении СО₂ к углеводородным газам в обоих случаях происходит рост конверсии сероводорода. Установлено, что энергозатраты на обработку смесей метана с сероводородом с добавками кислорода и углекислого газа выше, чем без добавок. Добавление СО, к сероводороду и пропан-бутановой смеси приводит к снижению энергозатрат, а добавление О2 – к увеличению. Исследован образующийся на электродах реактора депозит. В его составе обнаружены полисульфиды линейного и циклического строения, а также сульфоны. Изучены кинетические закономерности плазмохимической конверсии сероводорода. На основании экспериментальных, литературных данных и результатов теоретических расчетов предложен механизм реакции. Механизм включает реакции инициирования электронами барьерного разряда исходных молекул углеводородов и сероводорода с образованием атомарных водорода и кислорода, SH и алкильных радикалов. Дальнейшие превращения образовавшихся частиц происходят по радикально-цепному механизму преимущественно до полисульфидных соединений с концевыми алкильными и кислородсодержащими группами.

Ключевые слова:

Плазмохимическая конверсия, сероводород, газообразные алканы, метан, пропан-бутановая смесь, кислород, углекислый газ, барьерный разряд.

Введение

Литературные данные последних десятилетий показывают значительный интерес исследователей к плазмохимическим методам конверсии сероводорода преимущественно с целью получения водорода и серы [1-11]. Заметные успехи в этом направлении были достигнуты в СССР, где технология с использованием СВЧ-разряда опробована в промышленном масштабе [1]. Также обнадеживающие результаты получены с использованием других видов электрических разрядов, например тлеющего разряда низкого давления, скользящего дугового разряда [1-5]. Однако, как и в процессе Клауса, эти методы требуют предварительного выделения сероводорода из потока углеводородного сырья. Зачастую это экономически нецелесообразно или ограничено техническими возможностями, в частности из-за удаленности промыслов от перерабатывающих заводов. Применение этих методов для прямой очистки углеводородных газов от сероводорода приведет к нежелательной глубокой деструкции углеводородов. Использование коронного и барьерного разрядов (БР) обеспечивает менее жесткие условия протекания процесса. Подавляющее большинство существующих работ по разложению сероводорода в БР и коронном разряде выполнено с использованием балластных газов – Ar, He, H₂, N₂, O₂ [6–11]. Найдены только 2 работы по удалению сероводорода из метана и биогаза в БР [6, 11]. Этих данных недостаточно для оценки практической перспективности прямой очистки углеводородных газов от сероводорода с использованием БР. В связи с этим разработка способа удаления H₂S из углеводородов является актуальной задачей.

Ранее нами была показана принципиальная возможность удаления сероводорода из метана и пропан-бутановой смеси (ПБС), найдены условия, обеспечивающие высокую эффективность процесса, приводящие к образованию ценных органических полисульфидов [12, 13]. В данной работе представлены результаты исследования процесса очистки метана и ПБС от сероводорода под действием БР с добавками кислорода и углекислого газа. Полученные данные необходимы при разработке плазмохимических процессов очистки попутного нефтяного газа от сероводорода с высоким содержанием углекислого газа, а также биогаза – перспективного сырья для альтернативной энергетики [14, 15].

Методическая часть

Эксперименты проводили на лабораторной установке, которая подробно описана в работах [12, 13]. Использовались два типа плазмохимических реакторов: однобарьерный с планарным расположением электродов и коаксиальный с двумя диэлектрическими барьерами. Конструкция однобарьерного реактора предусматривала возможность регистрации эмиссионных спектров БР оптоволоконным спектрометром AVASPEC 2048.

Во всех экспериментах температура стенок реакторов составляла 20 °С, давление – атмосферное, время контакта исходной газовой смеси с разрядной зоной реактора – 13,6 с для обоих типов реактора (расход смеси для однобарьерного реактора 55 мл/мин, для двухбарьерного – 36 мл/мин). При проведении исследований использован метан (чистота 99,99 %) и ПБС состава: пропан 64 % об., бутан 10 % об., изобутан 23 % об. Начальная концентрация сероводорода – 3 % об.

Типичные осциллограммы высоковольтных импульсов напряжения и вольт-кулоновская характеристика (ВКХ) приведены на рис. 1, 2.



Рис. 1. Типичные осциллограммы импульса напряжения и тока БР

Fig. 1. Typical oscillograms of voltage pulses and barrier discharge (BD) current

На высоковольтный электрод реактора подаются формируемые генератором высоковольтные импульсы напряжения переменной полярности (амплитуда до 10 кВ, частота следования до 2 кГц) в виде затухающих колебаний приблизительно синусоидальной формы (рис. 1). Декремент затухания колебаний в основном определяется внутренними потерями энергии в электрической схеме генератора, выходной импеданс которого значительно превышает импеданс нагрузки (реактор). В промежутках между импульсами напряжения колебания практически полностью затухают, а основная энергия вводится в разряд на первом периоде колебаний напряжения.

Активную мощность разряда (*W*) рассчитывали по формуле

W

$$= f \cdot E, \tag{1}$$

где f – частота повторения импульсов напряжения (Гц); E – энергия (Дж) за один импульс напряжения, рассчитанная на основании ВКХ (рис. 2).



Рис. 2. Типичная вольт-кулоновская характеристика БР

Fig. 2. Typical BD Lissajous figure

Активная мощность БР для однобарьерного реактора составила ~ 15 Вт, для двухбарьерного ~ 5–9 Вт в зависимости от состава исходной газовой смеси.

Анализ исходной и обработанной газовых смесей выполнен на газовом хроматографе HP 6890, оборудованном детектором по теплопроводности с использованием набивной колонки (длина 3 м, диаметр 3 мм, сорбент – порапак QS), в изотермическом режиме. Температура колонки для случая с метаном – 70 °C, в случае ПБС – 120 °C, газ-носитель – гелий. Водород проанализирован с использованием набивной колонки (длина 1 м, диаметр 3 мм, сорбент – молекулярное сито с диаметром пор 5 Å). Температура колонки – 40 °C, газ-носитель – аргон.

Идентификация газообразных продуктов выполнена путем сравнения времён удерживания индивидуальных веществ. Количественный анализ газообразных продуктов в послереакционной газовой смеси проведён с использованием метода нормировки с учетом поправочных коэффициентов чувствительности детектора к компонентам анализируемой смеси.

Образующийся на электродах реактора депозит изучен методами элементного анализа (CHNOS анализатор Vario EL Cube), ИК-спектроскопии (ИК-спектрометр Nicolet 5700 FT-IR), хроматомасс-спектрометрии (хромато-масс-спектрометр Thermo Scientific DFS).

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 приведена конверсия сероводорода в смесях с метаном и ПБС с добавками кислорода и углекислого газа.



Рис. 3. Конверсия сероводорода в смесях с метаном и ПБС с добавками кислорода и СО₂: а) смеси метана с сероводородом, двухбарьерный реактор; б) смеси ПБС с сероводородом, однобарьерный реактор

Fig. 3. H₂S conversion in mixtures with methane and liquid petroleum gases (LPG) with additions of oxygen and CO₂:
 a) methane-H₂S mixtures, two dielectric barrier reactor;
 b) LPG-H₂S mixtures, one dielectric barrier reactor

Видно, что добавка CO_2 к углеводородным газам в обоих случаях приводит к увеличению конверсии сероводорода. Для ПБС изменение конверсии наиболее значительное. Увеличение концентрации CO_2 в исходной смеси до 15 % об. приводит к росту конверсии сероводорода с 60 до 98 % об. В случае удаления сероводорода из метана с добавкой CO_2 конверсия сероводорода увеличивается до ~ 96 % об.

Добавление кислорода в смесь ПБС с сероводородом приводит только к снижению конверсии последнего с 60 до 30 % об. В случае с метаном вначале наблюдается небольшой рост конверсии сероводорода до ~ 96 % об., дальнейшее увеличение концентрации кислорода в исходной смеси приводит к снижению конверсии до исходных значений.

На рис. 4 приведен состав газообразных продуктов реакции на примере смесей метана с сероводородом с добавками кислорода в различной концентрации.

Наблюдаемый рост суммарной концентрации оксидов углерода в продуктах реакции свидетельствует об интенсивном окислении метана, что косвенно подтверждается снижением суммарной концентрации углеводородов C_{2+} и водорода. Экстремальная форма зависимости конверсии сероводорода от начальной концентрации кислорода в исходной смеси обусловлена реакциями окисления метана. При начальной концентрации кислорода более 30 % об. процессы окисления метана начинают преобладать над процессами, приводящими к деструкции сероводорода. В случае удаления се-

роводорода из ПБС это проявляется более явно, поскольку компоненты ПБС окисляются значительно легче метана, что сразу приводит к снижению конверсии сероводорода при добавлении кислорода в исходную смесь (рис. 3). Более подробно механизм удаления сероводорода из метана и ПБС обсуждён ниже.



Рис. 4. Состав газообразных продуктов реакции в смеси метан-сероводород с добавками кислорода



Необходимо отметить, что при обработке смеси метана с сероводородом с добавками кислорода наблюдается образование метилмеркаптана до 3 % об.

При добавлении углекислого газа в смесь метана с сероводородом наблюдается похожая тенденция (рис. 4) – содержание углеводородов C_{2+} и водорода в продуктах реакции снижается. При этом в послереакционных газах оксиды серы и метилмеркаптан также не обнаружены, что наглядно демонстрирует преимущество данного способа очистки углеводородных газов от сероводорода в сравнении с традиционными методами.

На рис. 5 приведены энергозатраты на удаление сероводорода из метана и ПБС в присутствии кислорода, углекислого газа.

Видно, что добавка кислорода и углекислого газа к смеси метана с сероводородом во всех случаях приводит к повышению энергозатрат. Менее всего на энергозатраты влияет добавка углекислого газа, способствуя их незначительному повышению с 52 до 71 кВ·ч/кг, а в случае с ПБС – к существенному их снижению с 165 до 82 кВ·ч/кг.

Необходимо напомнить, что активная мощность разряда в двухбарьерном реакторе составляла 5–9 Вт, а в однобарьерном ~ 15 Вт.

Сравнение энергозатрат на удаление сероводорода в этих ректорах показывает, что выбор двухбарьерного типа реактора более предпочтителен для дальнейшей разработки метода.

В процессе удаления сероводорода из метана и ПБС на стенках реактора образуется депозит. Нами был исследован его элементный состав. Было установлено, что депозиты, полученные в атмосфере метана и ПБС с добавкой 3 % об. сероводорода, имеют близкий элементный состав и содержат углерода 26 % мол., водорода 58 % мол., серы 16 % мол. Высокое содержание водорода позволяет отнести их к мягким полимерам из аморфного гидрогенизированного углерода (а–С: Н), обладающим низкой плотностью [14]. При анализе элементного состава депозита, образующегося при удалении сероводорода из метана с добавками кислорода и оксида углерода, получены близкие значения содержания элементов С: H: S.



Рис. 5. Энергозатраты на удаление сероводорода из смесей с метаном и ПБС с добавками кислорода и СО₂: а) смеси метана с сероводородом, двухбарьерный реактор; б) смеси ПБС с сероводородом, однобарьерный реактор

Fig. 5. Power consumptions for H_2S removal from mixtures with methane and LPG with additions of oxygen and CO_2 : a) methane- H_2S mixtures, two dielectric barrier reactor; b) LPG- H_2S mixtures, one dielectric barrier reactor

Достоверно определить содержание кислорода в депозите не удается, поскольку он интенсивно окисляется и после извлечения из реактора. Представление о динамике окисления депозита из смеси метан/ПБС-сероводород (3 % об.) можно получить на основании изменения интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах образцов, записанных в разное время после их извлечения из реактора (рис. 6).

Видно, что с течением времени в спектре увеличивается интенсивность полос поглощения, характерных для гидроксильной, сульфокислотной, сульфоксидной, сульфонной групп, что свидетельствует о значительном количестве дефектов в молекулярной структуре депозита, преимущественно связанных с разрывом С-С и С-Н-связей, которые стимулируют протекание реакций окисления на поверхности и, возможно, в его объеме. Такие явления обычны для только что полученных а-С: H-материалов [16–18].

Полученный при очистке углеводородных газов от сероводорода депозит растворяется в различных растворителях (ацетон, бензол, н-гексан) и может быть смыт со стенок реактора и электродов. В результате хромато-масс-спектрометрического анализа полученных растворов было установлено, что ацетон и бензол хорошо экстрагирует из депозита полисульфидные соединения циклического и линейного строения, а н-гексан – преимущественно линейного строения. При добавлении кислорода и углекислого газа к исходной смеси углеводородов и сероводорода в ацетоновых экстрактах депозита были обнаружены сульфоны различного строения. Для случая с добавкой CO_2 в ацетоновых экстрактах депозита наблюдается снижение содержания полисульфидных соединений циклического строения, а для случая с добавкой кислорода – и значительное уменьшение содержания всех полисульфидных соединений циклического и линейного строения.



Рис. 6. ИК-спектры депозита: а) смеси метана с сероводородом; б) смеси ПБС с сероводородом

Fig. 6. IR spectra of deposit: a) methane-H₂S mixtures; b) LPG-H₂S mixtures

Механизм процесса

Для дальнейшей интерпретации экспериментальных данных рассмотрим основные стадии возможного механизма (BM) разложения сероводорода в метане в присутствии углекислого газа и кислорода.

Инициирование химических превращений в электрических разрядах происходит при воздействии электронов разряда на молекулы исходной смеси. Образовавшиеся частицы на стадии разрядного инициирования реакции участвуют в дальнейших химических превращениях с образованием стабильных продуктов.

Анализ потерь энергии электронов БР при столкновении с молекулами исходной смеси позволяет оценить состав частиц, образовавшихся на стадии разрядного инициирования реакции, и дальнейшее направление ее протекания. В таблице приведены расчетные значения потерь энергии электронов в смесях CH₄-H₂S и CH₄-H₂S-O₂/CO₂ и их средняя энергия.

Расчет выполнен с использованием программы Bolsig+ [19], сечения рассеяния электронов молекулами метана взяты из [20]. В литературе практически отсутствуют данные по сечениям возбуждения колебательных и электронных состояний сероводорода. Поэтому эти сечения были получены компиляцией литературных данных по полным сечениям рассеяния, упругих столкновений и ионизации [21, 22–25]:

$$\sigma_{\rm ant}(\varepsilon) = \sigma_{\rm month}(\varepsilon) - \sigma_{\rm virp}(\varepsilon) - \sigma_{\rm month}(\varepsilon), \qquad (2)$$

где ε – энергия электронов, $\sigma_{\rm зл}(\varepsilon)$, $\sigma_{\rm полн}(\varepsilon)$, $\sigma_{\rm упр}(\varepsilon)$, $\sigma_{\rm ион}(\varepsilon)$ – сечения возбуждения электронных состояний, полного рассеяния электронов, упругих столкновений, ионизации.

Таблица.	Потери энергии электронов в смесях CH ₄ -H ₂ S и
	СH ₄ -H ₂ S-O ₂ /CO ₂ и средние энергии электронов
	(H₂S 3 % об., О₂/СО₂ 10 % об., Е/N=90 Тд)

Table.Electron energy losses in the mixtures CH_4-H_2S , and
 $CH_4-H_2S-O_2/CO_2$ and mean electron energy
 $(H_2S 3 \% \text{ vol.}, O_2/CO_2 10 \% \text{ vol.}, E/N=90 \text{ Td})$

Канал потерь/Energy loss channel	CH ₄	CH ₄ -O ₂	CH ₄ -CO ₂	
Метан/Methane				
Колебания/Vibrations	47,1	39,6	37,9	
Возбуждение электронных состояний Electronic state excitations	20,5	17,4	18,1	
Ионизация/lonization	0,3	0,2	0,2	
Сероводород/Hydrogen sulfide				
Колебания + возбуждение электронных состояний Vibrations + Electronic state excitations	31,4	29,6	28,1	
Ионизация/lonization	0,1	0,1	0,1	
Прилипание/Attachment	0,04	0,04	0,04	
Средняя энергия электронов, эВ Mean electron energy, eV	3,9	3,8	3,9	

Видно, что добавка кислорода и углекислого газа к смеси метана с сероводородом не оказывает существенного влияния на среднюю энергию и распределение потерь энергии электронов по внутренним степеням свободы компонентов исходной смеси. Основные потери энергии электронов приходятся на возбуждение колебаний молекулы метана в основном электронном состоянии (~38-47 %) и его электронных состояний (~17-20 %). Суммарные потери на возбуждение колебательных и электронных уровней сероводорода составляют ~28-31 %. Суммарные потери на ионизацию во всех случаях составляют не более 0,04 %. Подобное распределение потерь энергии электронов сохраняется и в случае замены метана на пропан, поэтому эти данные не приведены в таблице.

Диссоциация сероводорода из электронно-возбужденных состояний преимущественно приводит к образованию SH радикала и атомарного водорода [26–30]:

$$H_2S + e \rightarrow SH + H + e.$$
 (3)

Известно, что фотодиссоциация сероводорода под действием света с длиной волны 193,3 нм может приводить к образованию колебательно-возбужденного SH радикала, который разлагается преимущественно до атомарной серы в основном состоянии и атомарного водорода [26, 28]:

$$SH^{v} \rightarrow S(^{3}P) + H.$$
 (4)

Несмотря на то, что средние энергии электронов БР в нашем случае ниже в ~ 1,7 раза, чем энергия фотона с длиной волны 193,3 нм (~ 6,4 эВ), в результате каскадного возбуждения молекулы сероводорода электронным ударом в БР возможно образование атомарной серы по реакциям (3), (4).

Из таблицы также видно, что процессом разложения сероводорода в результате диссоциативного прилипания электрона можно пренебречь [25]:

$$H_2S + e \rightarrow H_2S^- \rightarrow SH^- + H.$$
 (5)

Диссоциация электронно-возбужденной молекулы УВ (на примере метана) сопровождается образованием набора частиц [31]:

$$CH_4 + e \rightarrow CH_3 + H + e, 76 \%$$
, (6)

$$CH_4 + e \rightarrow CH_2 + H_2 + e, 14, 4\%$$
, (7)

$$CH_4 + e \rightarrow CH + H_2 + H + e, 7,3 \%, \qquad (8)$$

$$CH_4 + e \rightarrow C + 2H_2 + e, 2,3 \%$$
. (9)

А основные пути формирования основных продуктов процесса (газообразные C₂₊ УВ и полисульфидные соединения линейного и циклического строения) можно объяснить за счет следующих реакций:

$$2CH_3 + M \rightarrow C_2H_6 + M,$$

k =1,56·10⁻²⁶ см⁶·молекула⁻²·c⁻¹ [32], (10)

$$\begin{split} & CH_4 + CH \longrightarrow C_2 H_4 + H, \\ & k = 2,5 \cdot 10^{-12} \, \text{cm}^3 \cdot \text{c}^{-1} \, \text{cm}^3 \cdot \text{c}^{-1} \, [33], \end{split} \tag{11}$$

$$C_2H_6 + CH_2 \rightarrow C_3H_8, k = 4.8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{c}^{-1}$$
 [34]. (12)

Начальным этапом формирования полисульфидных соединений является образование атомарной серы в ходе реакции диспропорционирования SH радикала или его взаимодействия с атомарным водородом:

$$2SH \to S + H_2S, \ k = 1,5 \cdot 10^{-11} \, \text{cm}^3 \cdot \text{c}^{-1} \, [35], \qquad (13)$$

 $SH + H \rightarrow S + H_2$, k = 3,01 \cdot 10⁻¹¹ см³·с⁻¹ [35], (14) с последующей рекомбинацией атомарной серы до молекулярной:

$$2S \rightarrow S_2, k = 6.8 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{c}^{-1}$$
 [36]. (15)

Рост сульфидной цепи обеспечивается за счет реакций рекомбинации атомарной и молекулярной серы в газовой фазе и на поверхности электродов реактора, а также за счет присоединения углеводородных фрагментов к сульфидной цепи.

Протекание реакции (15) косвенно подтверждается эмиссионным спектром плазмы БР, полученным при проведении экспериментов по очистке метана от сероводорода (рис. 7). На рисунке видно широкую полосу излучения переходов S₂ B-X, которые вносят основной вклад в излучение БР [37]. В диапазоне 320–325 нм также излучают переходы SH A-X радикала [38]. Однако из-за их низкой интенсивности они не рассматриваются.



Рис. 7. Эмиссионный спектр БР в смеси метан-сероводород (3 % об.)

Fig. 7. Emitting spectrum of the BD in mixtures of H_2S (3 % vol.) with methane

Добавление углекислого газа и кислорода в смесь углеводородов с сероводородом приводит к появлению новых каналов превращения исходных соединений. В обоих случаях при удалении сероводорода как из метана, так и из ПБС, наблюдается увеличение конверсии сероводорода (наиболее существенное в случае с ПБС, рис. 3).

Углекислый газ под действием электронов БР преимущественно разлагается на атомарный кислород и монооксид углерода [1]:

$$\operatorname{CO}_2 + \mathrm{e} \to \mathrm{O}\left({}^{3}\mathrm{P}\right) + \mathrm{CO} + \mathrm{e}.$$
 (16)

Атомарный кислород инициирует серию реакций, которые объясняют рост конверсии сероводорода:

$$H_2 S + O(^{3}P) \rightarrow SH + OH, k = 2,33 \cdot 10^{-14} \, \text{cm}^3 \cdot \text{c}^{-1} [39],$$
 (17)

CH₄ + 0 (³P) → CH₃ + 0H,

$$h = 5.54 \ 10^{-18} \text{ cm}^3 \ \text{c}^{-1}$$
 [22] (19)

$$K = 5,54.10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{c} [52],$$
 (18)
 $C_3H_8 + O(^3P) \rightarrow C_3H_7 + OH,$

$$\mathbf{k} = 2,73 \cdot 10^{-15} \, \mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{c}^{-1} \, [40], \tag{19}$$

 $H_2S + OH \rightarrow SH + H_2O, k = 4,7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot c^{-1}$ [41]. (20)

Теоретическая оценка показывает, что скорость генерации атомарного кислорода примерно одинаковая в обоих случаях, однако при удалении сероводорода из ПБС без добавки углекислого газа его конверсия была значительно ниже, чем в случае с метаном, поэтому эффект от добавки углекислого газа на конверсию сероводорода в ПБС заметен сильнее.

Под действием электронов БР молекулярный кислород разлагается на атомарный [1]

$$O_2 + e \rightarrow 2O (^{3}P) + e, \qquad (21)$$

инициируя реакции (17)–(20), а также может приводить к образованию алкилперекисных радикалов:

$$CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3OO, \ k = 1.81 \cdot 10^{-12} \, \text{cm}^3 \cdot \text{c}^{-1} \, [42], \quad (22)$$

$$C_{3}H_{7} + O_{2} \rightarrow C_{3}H_{7}OO, k = 8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^{3} \cdot c^{-1}$$
 [42]. (23)

По-видимому, дальнейшее превращение алкилперекисных радикалов и определяет разнонаправленный тренд конверсии сероводорода в метане и ПБС.

Метилперекисные радикалы диспропорционируют преимущественно с образованием метоксирадикалов и молекулярного кислорода:

 $2CH_3OO \rightarrow CH_3O + O_2$, k = 1,31·10⁻¹⁴ см³·с⁻¹ [42], (24) первые затем могут участвовать в разложении сероводорода:

$$CH_3O + H_2S \rightarrow CH_3OH + SH.$$
 (25)

Константа скорости реакции (25) в литературе не найдена, но её значение может быть на уровне константы скорости реакции сероводорода с гидроксильным радикалом (20).

Диспропорционирование пропилперекисных радикалов приводит к образованию стабильных кислородсодержащих соединений, как правило, это ацетон или пропаналь и пропанол:

 $2C_{3}H_{7}OO \rightarrow продукты, k = 5,64 \cdot 10^{-16} \text{ см}^{3} \cdot c^{-1}$ [42]. (26)

Таким образом, в случае удаления сероводорода из ПБС с добавкой кислорода отсутствует дополнительный канал разложения сероводорода, который есть при удалении сероводорода из метана по реакции (25). Более того, по-видимому, определенный вклад в разложение сероводорода вносят и алкильные радикалы. Например, известна реакция $CH_3 + H_2S \rightarrow CH_4 + SH, k = 9,56 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{c}^{-1}$ [43]. (27)

Нельзя исключать возможность протекания подобных реакций и между пропильным радикалом и сероводородом, дающих вклад в конверсию сероводорода, несмотря на то, что константа скорости такой реакции в литературе не найдена. Следовательно, снижение концентрации пропильных радикалов в реакционном объеме за счет протекания реакции образования пропилперекисных радикалов (23) также является возможной причиной снижения конверсии сероводорода в ПБС.

Добавка молекулярного кислорода к смесям сероводорода с УВ также приводит к образованию гидросульфоперекисных радикалов:

 $SH + O_2 \rightarrow HSOO, k = 2,01 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [44], (28) дальнейшие превращения которых приводят к образованию различных метил- и этилзамещенных сульфонов, что наглядно видно на хромато-масс-спектрограммах экстрактов депозита.

Молекулярный кислород способствует образованию метилмеркаптана по реакции $CH_3 + SH \rightarrow CH_3SH$, k = 1,66·10⁻¹¹ см³·с⁻¹ [45], (29) за счет образования дополнительного количества SH-радикалов в результате протекания реакций (22), (24), (25).

Выводы

Таким образом, установлено, что добавка CO_2 к углеводородным газам в обоих случаях приводит к увеличению конверсии сероводорода. Кислород в смеси с ПБС с сероводородом приводит только к снижению конверсии последнего. В случае с метаном вначале наблюдается небольшой рост конверсии сероводорода, затем происходит её снижение до исходных значений. Добавка кислорода и углекислого газа к смеси CH_4 – H_2S и кислорода к смеси ПБС– H_2S приводит к повышению энергозатрат на их обработку в БР. В смесях ПБС– H_2S – CO_2 энергозатраты снижаются.

Основными газообразными продуктами превращения смесей метан/ПБС-сероводород с кислоро-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Fridman A. Plasma chemistry. New York: Cambridge University Press, 2008. 978 p.
- Dissociation of H₂S in non-equilibrium gliding arc 'tornado' discharge / T. Nunnally, K. Gutsol, A. Rabinovich, A. Fridman, A. Starikovsky, A. Gutsol, R.W. Potter // International journal of hydrogen energy. - 2009. - V. 34. - № 18. - P. 7618-7625.
- Dalaine V., Cormier J.M., Lefaucheux P. A gliding discharge applied to H₂S destruction // Journal of applied physics. 1998. V. 83. № 5. P. 2435-2441.
- Gutsol K.A. Plasma dissociation of hydrogen sulfide // iDEA: Drexel E-repository and archives. 2012. URL: http://idea.library.drexel.edu/islandora/object/idea% 3A4035 (дата обращения: 14.11.2015).
- Plasma assisted dissociation of hydrogen sulfide / K. Gutsol, T. Nunnally, A. Rabinovich, A. Fridman, A. Starikovskiy, A. Gutsol, A. Kemoun // International journal of hydrogen energy. - 2012. - V. 37. - № 2. - P. 1335-1347.
- Study of plasmochemical oxidation process energized by pulsed barrier discharge with water counter flow / V.A. Abolentsev, A.A. Fridman, S.V. Korobtsev, D.D. Medvedev, B.V. Potapkin, V.D. Rusanov, V.L. Shiryaevsky // International Symposium on Plasma Chemistry ISPC-11. - Loughborough. UK, August 22-27, 1993. - P. 621-626.
- Traus I., Suhr H. Hydrogen Sulfide Dissociation in Ozonizer Discharges and Operation of Ozonizers at Elevated Temperatures // Plasma chemistry and plasma processing. – 1992. – V. 12. – № 3. – P. 275–285.
- Energy efficiency in hydrogen sulfide removal by non-thermal plasma photolysis technique at atmospheric pressure / L. Huang, L. Xia, W. Dong, H. Hou // Chemical engineering journal. – 2013. – V. 228. – P. 1066–1073.
- Energy efficiency of hydrogen sulfide decomposition in a pulsed corona discharge reactor / S. John, J.C. Hamann, S.S. Muknahallipatna, S. Legowski, J.F. Ackerman, M.D. Argyle // Chemical engineering science. – 2009. – V. 64. – № 23. – P. 4826–4834.
- Jarrige J., Vervisch P. Decomposition of gaseous sulfide compounds in air by pulsed corona discharge // Plasma chemistry and plasma processing. – 2007. – V. 27. – № 3. – P. 241–255.
- Simultaneous dry reforming and desulfurization of biomethane with non-equilibrium electric discharge at ambient temperature / Y. Sekine, J. Yamadera, M. Matsukata, E. Kikuchi // Chemical engineering science. - 2010. - V. 65. - № 1. - P. 487-491.

дом и углекислым газом являются водород, углеводороды C_{2+} , оксиды углерода. В случае кислорода в составе продуктов также обнаружен метилмеркаптан до 3 % об. Образующийся на электродах депозит представлен полисульфидами и сульфонами различного строения. В случае с CO_2 в депозите наблюдается снижение содержания циклических полисульфидных соединений, а кислород приводит к уменьшению содержания всех полисульфидных соединений как циклического, так и линейного строения.

Механизм процесса заключается в радикальноцепных превращениях, образующихся в БР атомарных водорода, кислорода, SH и алкильных радикалов с образованием полисульфидных соединений различного строения.

Предлагаемый метод перспективен как для очистки метана и биогаза от сероводорода, так и в качестве способа подготовки углеводородного сырья для его последующей каталитической переработки.

- Removal of hydrogen sulfide from methane in a barrier discharge / S.V. Kudryashov, A.Yu. Ryabov, A.N. Ocheredrko, K.B. Krivtsova, G.S. Shchyogoleva // Plasma chemistry and plasma processing. – 2014. DOI: 10.1007/s11090-014-9590-9.
- Очистка метана от сероводорода в барьерном разряде / С.В. Кудряшов, А.Н. Очередько, А.Ю. Рябов, К.Б. Кривцова, Г.С. Щеголева // Химия высоких энергий. – 2014. – Т. 48. – № 6. – С. 491–495.
- Budzianowski W.M. A review of potential innovations for production, conditioning and utilization of biogas with multiple-criteria assessment // Renewable and sustainable energy reviews. – 2016. – V. 54. – P. 1148–1171.
- Verma P., Samanta S.K. Overview of biogas reforming technologies for hydrogen production: advantages and challenges // Proc. of the First International Conference on Recent Advances in Bioenergy Research. – India: Springer, 2016. – P. 227–243.
- Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // Materials science and engineering: R: Reports. 2002. V. 37. P. 129-281.
- An updated overview of diamond-like carbon coating in tribology / A.H. Al Mahmud, M.A. Kalam, H.H. Masjuki, H.M. Mobarak, N.W.M. Zulkifli // Critical reviews in solid state and materials sciences. - 2015. - V. 40. - P. 90-118.
- Formation of ordered polymer patterns from benzene vapor in a barrier discharge / S. Kudryashov, A. Ryabov, G. Shchyogoleva, L. Tsyro // Plasma Sources Science and Technology. - 2014. -V. 23. - № 5. - P. 054001.
- Hagelaar G.J.M., Pitchford L.C. Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models // Plasma Sources Science and Technology. – 2005. – V. 14. – № 4. – P. 722–733.
- Morgan database. Compilation of electron cross sections used by Kinema Research Software. URL: www.lxcat.net/Morgan (дата обращения 20 декабря 2015).
- Electronic excitation cross sections of H₂S by electron impact / S.E. Michelin, T. Kroin, M.-T. Lee, L.E. Machado // Journal of physics B. Atomic molecular and optic physics. – 1997. – V. 30. – № 8. – P. 2001–2009.
- 22. Electron-impact cross sections for ionization and excitation database. URL: http://physics.nist.gov/PhysRefData/Ionization/molTable.html (дата обращения: 20.12.2015).
- Szmytkowski C., P Możejko., A Krzysztofowicz. Measurements of absolute total cross sections for electron scattering from triatomic polar molecules: SO₂ and H₂S // Radiation physics and chemistry. - 2003. - V. 68. - № 1-2. - P. 307-311.

Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2016. Т. 327. № 11. 76–85 Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Очередько А.Н. Окислительная плазмохимическая конверсия сероводорода в атмосфере ...

- 24. Cross sections for elastic electron-hydrogen sulfide collisions in the low- and intermediate-energy range / P. Rawat, I. Iga, M.-T. Lee, L. Brescansin, M. Homem, L. Machado // Physical review A. - 2003. - V. 68. - № 5. - P. 052711.
- 25. Rao M.V.V.S., Srivastava S.K. Electron impact ionization and attachment cross sections for H_2S // Journal of geophysical research. 1993. V. 98. N E7. P. 13137–13145.
- Continetti R., Balko B., Lee Y. Photodissociation of H₂S and the HS radical at 193.3 nm // Chemical physics letters. - 1991. -V. 182. - № 5. - P. 400-405.
- Dixon R.N., Marston C.C., Balint-Kurti G.G. Photodissociation dynamics and emission spectroscopy of H₂S in its first absorption band: a time dependent quantum mechanical study // Journal of chemical physics. – 1990. –V. 93. – № 9. – P. 6520–6534.
- A study of the S (³P_{2,1,0};¹D₂) production in the 193 nm photodissociation of HS and H₂S / C.-W. Hsu, C.-L. Liao, Z.-X. Ma, P.J.H. Tjossem, C.Y. Ng // Chemical physics letters. 1992. V. 199. № 1-2. P. 78-84.
- 29. Photodissociation dynamics of H₂S at 266 nm via the degenerate four-wave mixing spectroscopy / D.-C. Kim, J.W. Hahn, E.S. Lee, K.-H. Jung // Chemical physics letters. 1997. V. 265. № 6. P. 573-578.
- Photodissociation dynamics of H₂S (D₂S) following excitation within its first absorption continuum / X. Xie, L. Schnieder, H. Wallmeier, R. Boettner, K.H. Welge, M.N.R. Ashfold // Journal of chemical physics. - 1990. - V. 92. - № 3. -P. 1608-1616.
- Janev R., Reiter D. Collision processes of hydrocarbon species in hydrogen plasmas: I. The methane family // Berichte des Forschungszentrums Jülich 3966. – 2002. URL: http://hdl.handle.net/2128/243 (дата обращения: 9.11.2015).
- Evaluated kinetic data for combustion modelling / D.L. Baulch, C.J. Cobos, R.A. Cox, C. Esser, P. Frank, T. Just, J.A. Kerr, M.J. Pilling, J. Troe, R.W. Walker, J. Warnatz // Journal of physical chemistry reference data. - 1992. - V. 21. - № 3. -P. 411-734.
- 33. Braun W., McNesby J.R., Bass A.M. Flash photolysis of methane in the vacuum ultraviolet. II. Absolute rate constants for reactions of CH with methane, hydrogen, and nitrogen // Journal of chemical physics. - 1967. - V. 46. - № 6. - P. 2071-2080.
- Halberstadt M.L., Crump J. Insertion of methylene into the carbon-hydrogen bonds of the C1 to C4 alkanes // Journal of photochemistry. - 1972. - V. 1. - № 4. - P. 295-305.
- 35. Schofield K. Evaluated chemical kinetic rate constants for various gas phase reactions // Journal of physical chemistry reference data. 1973. V. 2. № 1. P. 25–84.

- 36. Fair R.W., Thrush B.A. Mechanism of S_2 chemiluminescence in the reaction of hydrogen atoms with hydrogen sulphide // Transactions of the Faraday society. 1969. V. 65. P. 1208–1218.
- 37. Radiative transfer of a molecular S₂ B-X spectrum using semiclassical and quantum-mechanical radiation coefficients / H. Van Der Heijden, J. Van Der Mullen, J. Baier, A. Korber // Journal of physics. B Atomic molecular and optic physics. 2002. V. 35. № 17. P. 3633-3654.
- Spectroscopy and reaction kinetics of HS radicals / J. Tiee, F. Wampler, R. Oldenborg, W. Rice // Chemical physics letters. – 1981. – V. 82. – № 1. – P. 80–84.
- Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: supplement III / R. Atkinson, D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson Jr., J.A. Kerr, J. Troe // Journal of physical chemistry reference data. 1989. V. 18. № 3. P. 881–1097.
- 40. Tsang W. Chemical kinetic data base for combustion chemistry.
 P. 3: propane // Journal of physical chemistry reference data. 1988. V. 17. № 2. P. 887–951.
- Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: V. I gas phase reactions of Ox, HOx, NOx and SOx species / R. Atkinson, D.L. Baulch, R.A. Cox, J.N. Crowley, R.F. Hampson, R.G. Hynes, M.E. Jenkin, M.J. Rossi, J. Troe // Atmospheric chemistry and physics. 2004. V. 4. № 6. P. 1461–1738.
- Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry: supplement V, IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry / R. Atkinson, D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson Jr., J.A. Ker, M.J. Rossi, J. Troe // Journal of physical chemistry reference data. – 1997. – V. 26. – P. 521–1011.
- Mousavipour S.H., Namdar-Ghanbari M.A., Sadeghian L.A. A Theoretical study on the kinetics of hydrogen abstraction reactions of methyl or hydroxyl radicals with hydrogen sulfide // Journal of physical chemistry A. - 2003. - V. 107. - № 19. -P. 3752-3758.
- 44. Goumri A., Rocha J-D.R., Marshall P. Kinetics of the recombination reaction SH + O₂ + Ar: implications for the formation and loss of HSOO and SOO in the atmosphere // Journal of physical chemistry. - 1995. - V. 99. - P. 10834-10836.
- 45. Shum L.G.S., Benson S.W. The pyrolysis of dimethyl sulfide, kinetics and mechanism // International journal of chemical kinetics. 1985. V. 17. № 7. P. 749-761.

Поступила 28.06.2016 г.

Информация об авторах

Кудряшов С.В., кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

Рябов А.Ю., кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

Очередько А.Н., младший научный сотрудник Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

UDC 544.55:537.523.9:66.088

OXIDATIVE PLASMA CHEMICAL CONVERSION OF H₂S IN GASEOUS HYDROCARBONS ATMOSPHERE IN THE PRESENCE OF O₂ AND CO₂

Sergey V. Kudryashov¹,

ks@ipc.tsc.ru

Andrey Y. Ryabov¹,

andrey@ipc.tsc.ru

Andrey N. Ocheredko¹,

andrew@ipc.tsc.ru

¹ Institute of Petroleum Chemistry Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,

4, Academichesky Avenue, Tomsk, 634055, Russia.

The relevance of the discussed issue is caused by the need to elaborate hydrogen sulfide removal methods from hydrocarbon gases for their preparation for treatment and transportation on oil or gas fields.

The main aim of the study is to investigate the regularities of hydrogen sulfide removal from methane and liquid petroleum gases with oxygen and carbon dioxide additions in the barrier discharge plasma reactor with one or two high voltage electrode.

The methods used in the study: gas chromatography, gas chromatography-mass spectrometry, IR-spectroscopy, elemental analysis. **The main results.** The authors have studied the regularities of plasma chemical conversion of hydrogen sulfide in mixtures with methane and liquid petroleum gases with O_2/CO_2 additions. It is ascertained that the main gaseous reaction products are hydrogen, C_{2+} hydrocarbons, carbon mono- and dioxide, and methanethiol (there are no methanethiol in the case of CO_2), polymerous deposit is formed on electrode surface. In the case of methane the hydrogen sulfide conversion dependence on oxygen concentration is extreme. Oxygen additions to the liquid petroleum gases $-H_2$ S mixtures tend to hydrogen sulfide conversion decrease. CO_2 additions to the H_2 S mix with both methane and liquid petroleum gases tend to increase of the hydrogen sulfide conversion. The power consumptions of H_2 S cleanup process of methane blends is less than the one with O_2/CO_2 additions. In the case of liquid petroleum gases O_2 additions increase the power consumption of the process and CO_2 additions decrease the power consumption of the process. The composition of a deposit which is polymerous stuff on electrode area is investigated. Line and cyclic polysulfides as well as sulfones are found out in the deposit structure. The authors studied the kinetic regularities of plasma chemical conversion of hydrogen sulfide in mixtures with methane and liquid petroleum gases with O_2/CO_2 additions. A probable reaction mechanism is proposed based on the literature and experimental data as well as theoretical estimates. The mechanism consists of two composing studies. The first is the initiation of hydrocarbons and H_2 S molecules by the barrier discharge electron with formation of hydrogen and oxygen atoms, SH and alkyl radicals. The next study is the chain reaction of radicals which was formed by the previous step to obtaining polysulfidic compounds with alkyl and oxygen end groups.

Key words:

Plasma chemical conversion, hydrogen sulfide, gaseous alkanes, methane, liquid petroleum gases, oxygen, carbon dioxide, barrier discharge.

REFERENCES

- Fridman A. Plasma chemistry. New York, Cambridge University Press, 2008. 978 p.
- Nunnally T., Gutsol K., Rabinovich A., Fridman A., Starikovsky A., Gutsol A., Potter R.W. Dissociation of H₂S in non-equilibrium gliding arc 'tornado' discharge. *International journal of* hydrogen energy, 2009, vol. 34, no. 18, pp. 7618–7625.
- Dalaine V., Cormier J.M., Lefaucheux P. A gliding discharge applied to H₂S destruction. *Journal of applied physic*, 1998, vol. 83, no. 5, pp. 2435–2441.
- Gutsol K.A. Plasma dissociation of hydrogen sulfide. *iDEA: Drexel E-repository and archives*, 2012. Available at: https://idea.library.drexel.edu/islandora/object/idea%3A4035 (accessed 21 December 2015).
- Gutsol K., Nunnally T., Rabinovich A., Fridman A., Starikovskiy A., Gutsol A., Kemoun A. Plasma assisted dissociation of hydrogen sulfide. *International journal of hydrogen energy*, 2012, vol. 37, no. 2, pp. 1335–1347.
- Abolentsev V.A., Fridman A.A., Korobtsev S.V., Medvedev D.D., Potapkin B.V., Rusanov V.D., Shiryaevsky V.L. Study of plasmochemical oxidation process energized by pulsed barrier discharge with water counter flow. *International Symposium on Plasma Chemistry ISPC-11*. Loughborough, August 22–27, 1993. pp. 621–626.
- Traus I., Suhr H. Hydrogen sulfide dissociation in ozonizer discharges and operation of ozonizers at elevated temperatures. *Plasma chemistry and plasma processing*, 1992, vol. 12, no. 3, pp. 275-285.

- Huang L., Xia L., Dong W., Hou H. Energy efficiency in hydrogen sulfide removal by non-thermal plasma photolysis technique at atmospheric pressure. *Chemical engineering journal*, 2013, vol. 228, pp. 1066–1073.
- John S., Hamann J.C., Muknahallipatna S.S., Legowski S., Ackerman J.F., Argyle M.D. Energy efficiency of hydrogen sulfide decomposition in a pulsed corona discharge reactor. *Chemical engineering science*, 2009, vol. 64, no. 23, pp. 4826–4834.
- Jarrige J., Vervisch P. Decomposition of gaseous sulfide compounds in air by pulsed corona discharge. *Plasma chemistry and plasma processing*, 2007, vol. 27, no. 3, pp. 241–255.
- Sekine Y., Yamadera J., Matsukata M., Kikuchi E. Simultaneous dry reforming and desulfurization of biomethane with non-equilibrium electric discharge at ambient temperature. *Chemical engineering science*, 2010, vol. 65, no. 1, pp. 487–491.
- Kudryashov S.V., Ryabov A.Yu., Ocheredrko A.N., Krivtsova K.B., Shchyogoleva G.S. Removal of hydrogen sulfide from methane in a barrier discharge. *Plasma chemistry and plasma* processing, 2015, vol. 35, pp. 201-215.
- Kudryashov S.V., Ocheredko A.N., Ryabov A.Yu., Krivtsova K.B., Shchegoleva G.S. Methane cleaning from hydrogen sulfide in the barrier discharge. *Khimiya vysokikh energy*, 2014, vol. 48, no. 6, pp. 491-495. In Rus.
- Budzianowski W.M. A review of potential innovations for production, conditioning and utilization of biogas with multiple-criteria assessment. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2016, vol. 54, pp. 1148–1171.

- Verma P., Samanta S.K. Overview of biogas reforming technologies for hydrogen production: advantages and challenges. Proceedings of the First International Conference on Recent Advances in Bioenergy Research. India, Springer, 2016. pp. 227–243.
- Robertson J. Diamond-like amorphous carbon. Materials science and engineering: R: Reports, 2002, vol. 37, pp. 129–281.
- Mahmud A.H. Al, Kalam M.A., Masjuki H.H., Mobarak H.M., Zulkifli N.W.M. An updated overview of diamond-like carbon coating in tribology. *Critical reviews in solid state and materials sciences*, 2015, vol. 40, pp. 90–118.
- Kudryashov S., Ryabov A., Shchyogoleva G., Tsyro L. Formation of ordered polymer patterns from benzene vapor in a barrier discharge. *Plasma sources science and technology*, 2014, vol. 23, no 5, pp. 054001.
- Hagelaar G.J.M., Pitchford L.C. Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models. *Plasma Sources Science and Technology*, 2005, vol. 14, no. 4, pp. 722-733.
- Morgan database. Compilation of electron cross sections used by Kinema Research Software. Available at: www.lxcat.net/Morgan (accessed 11 December 2015).
- Michelin S.E., Kroin T., Lee M.-T., Machado L.E. Electronic excitation cross sections of H₂S by electron impact. *Journal of physics B. Atomic molecular and optic physics*, 1997, vol. 30, no. 8, pp. 2001–2009.
- Electron-impact cross sections for ionization and excitation database. Available at: http://physics.nist.gov/PhysRefData/Ionization/molTable.html (accessed 20 December 2015).
- Szmytkowski C., Możejko P.P., Krzysztofowicz A. Measurements of absolute total cross sections for electron scattering from triatomic polar molecules: SO₂ and H₂S. *Radiation physics and chemistry*, 2003, vol. 68, no. 1–2, pp. 307–311.
- Rawat P.P., Iga I., Lee M.-T., Brescansin L., Homem M., Machado L. Cross sections for elastic electron-hydrogen sulfide collisions in the low- and intermediate-energy range. *Physical review A*, 2003, vol. 68, no. 5, pp. 052711.
- Rao M.V.V.S., Srivastava S.K. Electron impact ionization and attachment cross sections for H₂S. Journal of geophysical research, 1993, vol. 98, no. E7, pp. 13137–13145.
- Continetti R., Balko B., Lee Y. Photodissociation of H₂S and the HS radical at 193.3 nm. *Chemical physics letters*, 1991, vol. 182, no. 5, pp. 400-405.
- Dixon R.N., Marston C.C., Balint-Kurti G.G. Photodissociation dynamics and emission spectroscopy of H₂S in its first absorption band: A time dependent quantum mechanical study. *Journal of chemical physics*, 1990, vol. 93, no. 9, pp. 6520–6534.
- Hsu C.-W., Liao C.-L., Ma Z.-X., Tjossem P.J.H., Ng C.Y. A study of the S (°P_{2,10};¹D₂) production in the 193 nm photodissociation of HS and H₂S. *Chemical physics letters*, 1992, vol. 199, no. 1–2, pp. 78–84.
- Kim D.-C., Hahn J.W., Lee E.S., Jung K.-H. Photodissociation dynamics of H₂S at 266 nm via the degenerate four-wave mixing spectroscopy. *Chemical physics letters*, 1997, vol. 265, no. 6, pp. 573–578.
- 30. Xie X., Schnieder L., Wallmeier H., Boettner R., Welge K.H., Ashfold M.N.R. Photodissociation dynamics of H₂S (D₂S) following excitation within its first absorption continuum. *Journal* of chemical physics, 1990, vol. 92, no. 3, pp. 1608–1616.
- Janev R., Reiter D. Collision processes of hydrocarbon species in hydrogen plasmas: I. The methane family *Berichte des*

Forschungszentrums Jülich 3966, 2002. Available at: http://hdl.handle.net/2128/243 (accessed 9 November 2015).

- 32. Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Esser C., Frank P., Just T., Kerr J.A., Pilling M.J., Troe J., Walker R.W., Warnatz J. Evaluated kinetic data for combustion modeling. *Journal of physical chemistry reference data*, 1992, vol. 21, no. 3, pp. 411–734.
- 33. Braun W., McNesby J.R., Bass A.M. Flash photolysis of methane in the vacuum ultraviolet. II. Absolute rate constants for reactions of CH with methane, hydrogen, and nitrogen. *Journal of chemical physics*, 1967, vol. 46, no. 6, pp. 2071–2080.
- Halberstadt M.L., Crump J. Insertion of methylene into the carbon-hydrogen bonds of the C1 to C4 alkanes. *Journal of photochemistry*, 1972, vol. 1, no. 4, pp. 295-305.
- Schofield K. Evaluated chemical kinetic rate constants for various gas phase reactions. *Journal of physical chemistry reference data*, 1973, vol. 2, no. 1, pp. 25–84.
- 36. Fair R.W., Thrush B.A. Mechanism of S_2 chemiluminescence in the reaction of hydrogen atoms with hydrogen sulphide. *Transactions of the Faraday society*, 1969, vol. 65, pp. 1208–1218.
- 37. Van Der Heijden H., Van Der Mullen J., Baier J., Korber A. Radiative transfer of a molecular S₂ B–X spectrum using semiclassical and quantum-mechanical radiation coefficients. *Journal of physics*. B – Atomic molecular and optic physics, 2002, vol. 35, no. 17, pp. 3633–3654.
- Tiee J., Wampler F., Oldenborg R., Rice W. Spectroscopy and reaction kinetics of HS radicals. *Chemical physics letters*, 1981, vol. 82, no. 1, pp. 80-84.
- 39. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Hampson Jr. R.F., Kerr J.A., Troe J. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: supplement III. *Journal of physical chemistry reference data*, 1989, vol. 18, no. 3, pp. 881–1097.
- Tsang W. Chemical kinetic data base for combustion chemistry. P. 3: propane. Journal of physical chemistry reference data, 1988, vol. 17, no. 2, pp. 887-951.
- 41. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Crowley J.N., Hampson Jr. R.F., Hynes R.G., Jenkin M.E., Rossi M.J., Troe J. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Vol. I Gas phase reactions of Ox, HOx, NOx and SOx species. Atmospheric chemistry and physics, 2004, vol. 4, no. 6, pp. 1461–1738.
- 42. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Hampson Jr. R.F., Kerr J.A., Rossi M.J., Troe J. Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry: supplement V, IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry. *Journal of physical chemistry reference data*, 1997, vol. 26, pp. 521–1011.
- Mousavipour S.H., Namdar-Ghanbari M.A., Sadeghian L.A. A theoretical study on the kinetics of hydrogen abstraction reactions of methyl or hydroxyl radicals with hydrogen sulfide. *Journal of physical chemistry A*, 2003, vol. 107, no. 19, pp. 3752-3758.
- 44. Goumri A., Rocha J-D.R., Marshall P. Kinetics of the recombination reaction SH + O₂ + Ar: implications for the formation and loss of HSOO and SOO in the atmosphere. *Journal of physical chemistry*, 1995, vol. 99, pp. 10834–10836.
- 45. Shum L.G.S., Benson S.W. The pyrolysis of dimethyl sulfide, kinetics and mechanism. *International journal of chemical kinetics*, 1985, vol. 17, no. 7, pp. 749–761.

Received: 28 June 2016.

Information about the authors

Sergey V. Kudryashov, Cand. Sc., senior researcher, Institute of Petroleum Chemistry Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Andrey Y. Ryabov, Cand. Sc., senior researcher, Institute of Petroleum Chemistry Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Andrey N. Ocheredko, junior researcher Institute of Petroleum Chemistry Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.